

Aplikasi Nanopartikel TiO₂ Pada Fotokatalis

P.L. Gareso*

Departemen Fisika FMIPA-UNHAS

Abstrak

Telah diteliti sifat-sifat struktur, optik dan fotokatalitik nanomaterial TiO₂ doping besi (Fe) dengan menggunakan teknik kopresipitasi. Metode ini menggabungkan dua prekursor utama titanium tetraklorida (TiCl₄) dan besi triklorida (FeCl₃) serta pelarut etanol. Sifat struktur nanomaterial Fe-TiO₂ dikarakterisasi dengan menggunakan difraksi sinar-X untuk menentukan ukuran kristal. Sifat optik nanomaterial TiO₂ doping Fe dikarakterisasi dengan spektrofotometer UV-Vis untuk menghitung nilai absorbansi nanomaterial tersebut. Dikarenakan nanomaterial TiO₂ diaplikasikan untuk fotokatalitik, maka nanomaterial disinari oleh cahaya UV untuk menghitung persentase fotodegradasi dengan menentukan nilai konsentrasi metelin biru sebelum dan sesudah penyinaran. Hasil pengukuran difraksi sinar-X memperlihatkan adanya dua jenis fase kristal yakni fase anatase dan fase rutil. Hasil UV-Vis memperlihatkan adanya fotodegradasi sekitar 60% pada rhodamin B sesudah penyinaran cahaya UV yang mengkonfirmasi adanya sifat fotokatalitik nanomaterial TiO₂ dengan doping besi

KataKunci: fase anatase, fotokatalitik, metode kopresipitasi, nanomaterial Fe-TiO.

1. PENDAHULUAN

Nanomaterial adalah material yang partikelnya memiliki ukuran dalam skala nanometer berkisar antara 1-100 nanometer. Sifat fisis dan kimia yang dimiliki oleh nanomaterial adalah lebih unggul bila dibandingkan dengan sifat bulk material. Hal ini disebabkan meningkatnya fraksi permukaan atom akibat berkurangnya ukuran partikel. Salah satu nanomaterial yang banyak diteliti adalah nanomaterial titanium dioxide (TiO₂). Nanomaterial TiO₂ merupakan bahan semikonduktor tipe-*n* yang banyak digunakan dalam pemurnian lingkungan karena stabilitas yang relatif lama, energi foto dengan oksidasi tinggi, dan tidak beracun. Namun, TiO₂ memiliki kekurangan dalam hal penyerapan pada kisaran UV karena memiliki celah pita lebar 3,0 eV untuk rutil dan 3,2 eV untuk anatase [1-3]. Oleh karena itu, ada beberapa batasan penggunaan TiO₂ untuk aplikasi lebih lanjut di bawah sinar ultra violet (UV). Untuk meningkatkan penyerapan TiO₂ dalam rentang UV, ion besi digunakan sebagai dopan dalam nanopartikel TiO₂ untuk mengurangi celah pita TiO₂.

TiO₂ dapat diklasifikasikan menjadi tiga fase kristal: anatase, rutil, dan brookite. Rutil adalah fase yang paling stabil dan biasanya diperoleh setelah pemanasan pada suhu di atas 500°C [4,5]. Juga, TiO₂ berada di wilayah cahaya tampak dan celah pitanya adalah 3,0 eV untuk rutil dan 3,2 eV untuk fase kristal anatase. Sifat fotokatalik TiO₂ dapat ditingkatkan dengan doping ion logam, seperti nikel, kromium, besi, vanadium, dan seng [6-8]. Doping membuka kemungkinan untuk mengubah struktur elektronik nanopartikel TiO₂, mengubah komposisi kimia dan sifat optiknya. Besi dianggap sebagai kandidat yang tepat untuk nanopartikel TiO₂ karena jari-jari Fe³⁺ sekitar 0,64 Å yang mirip dengan Ti⁴⁺ (0,68 Å). Oleh karena itu, Fe dapat dengan mudah digabungkan dengan kisi kristal TiO₂ [9,10].

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mempelajari sifat struktur dan optik nanomaterial TiO₂ pada aplikasi fotokatalisis dengan menggunakan Metelin Biru yang disinari cahaya UV dengan variasi waktu penyinaran. Sebelum menghitung nilai persentase fotodegradasi metelin biru, terlebih dahulu dilakukan karakterisasi sifat struktur dengan menggunakan difraksi sinar-X. Untuk sifat optik dilakukan pengukuran dengan menggunakan spektrofotometer yang menghitung nilai absorbansi dan pita energi material TiO₂. Untuk sifat fotokatalis, adalah menghitung konsentrasi awal dan konsentrasi akhir metelin biru sebelum dan sesudah penyinaran cahaya UV untuk menentukan nilai persentase fotodegradasi dari metelin biru yang didalamnya dilarutkan nanopartikel TiO₂.

2. BAHAN DAN METODE

Bahan utama yang digunakan dalam menghasilkan nanopartikel TiO₂ dengan bahan doping Fe adalah titanium tetraklorida (TiCl₄) dan besi triklorida (FeCl₃). Selain itu digunakan larutan pelarut etanol. Bahan

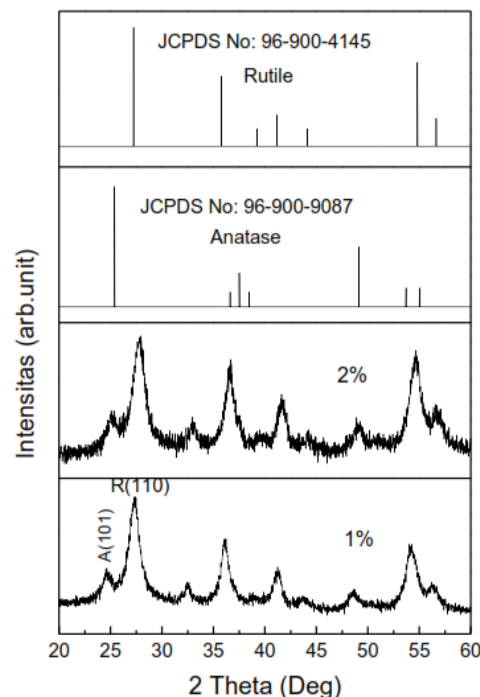
*E-mail korespondensi : pgareso@fmipa.unhas.ac.id

utama ini digunakan dengan menggunakan metode kopresipitasi. Metodologi yang digunakan untuk menghasilkan nanopartikel TiO_2 yang didoping dengan besi adalah metode ko-presipitasi yakni menggabungkan bahan utama titanium tetraklorida (TiCl_4) dan besi triklorida (FeCl_3) dengan bahan pelarut etanol. Setelah diperoleh nanopartikel TiO_2 dengan doping besi, berikut dilakukan uji untuk karakterisasi struktural dan optik. Untuk uji sifat struktur digunakan difraksi sinar-x. Hasil difraksi sinar-x digunakan untuk menghitung ukuran kristal dan strain nanopartikel TiO_2 dengan persamaan Debye-Scherrer. Uji sifat optik dilakukan dengan menggunakan spektrometer UV-Vis untuk menghitung celah pita energi.

Nanomaterial titanium dioksida (TiO_2) doping besi (Fe) dengan variasi konsentrasi dopant sebesar 1, 2, dan 3 % dibuat dengan menimbang 0,211 gram besi triklorida (FeCl_3) dengan menggunakan timbangan digital dan 5 mL larutan TiCl_4 dengan menggunakan spoit (untuk masing-masing sampel). Padatan FeCl_3 selanjutnya dilarutkan dalam 200 mL air yang sudah disaring sebanyak dua kali dan ditambahkan dengan HCL (37%) sedikit demi sedikit sehingga FeCl_3 larut dalam air. Kemudian, 5 mL larutan TiCl_4 yang sudah didinginkan kemudian ditambahkan tetes demi tetes ke dalam larutan yang mengandung FeCl_3 dengan pengadukan secara konstant selama 2 jam menggunakan *magnetic stirring*.

3. HASIL DAN BAHASAN

Gambar 1 menunjukkan grafik difraksi sinar-X (XRD) untuk material Fe- TiO_2 pada konsentrasi Fe 1% dan 2%. Grafik ini memperlihatkan dengan jelas bahwa pola difraksi XRD terdiri atas 2 fase kristal; fase anatase dan rutile dimana intensitas difraksi sinar-X untuk fase rutile lebih dominan dibandingkan dengan intensitas difraksi sinar-X fase anatase. Untuk fase anatase, sudut difraksi 2θ diamati pada sudut difraksi = 24.7° dan 48.65° , dan untuk fase rutile sudut difraksi 2θ diamati pada sudut 27.36° , 36.21° , dan 41.29° . Hasil ini relative berbeda bila dibandingkan dengan hasil penelitian sebelumnya, bahwa tidak tampak adanya kombinasi dua fase struktur kristal anatase dan rutile. Hampir semua penelitian sebelumnya melaporkan bahwa struktur kristalnya adalah fase rutile [11,12]. Sedangkan pada referensi [13], melaporkan bahwa terjadinya perubahan transisi fase kristal dari anatase menjadi rutile apabila nanokristal dipanaskan pada suhu sebesar 800°C , sehingga terjadi perubahan fasa yang lengkap apabila nanopartikel tersebut dipanaskan. Hasil observasi yang diamati pada penelitian ini mengindikasikan bahwa tidak ada perubahan fasa yang terjadi dari anatase ke rutile. Selain itu juga kami amati adanya puncak difraksi yang berhubungan dengan kandungan oksida Fe- TiO_2 yang berhubungan dengan Hematit (Fe_2O_3). Hasil ini mengindikasikan bahwa terjadinya inkorporasi tidak sempurna antara besi dan titanium, dengan kata lain tidak semua atom besi (Fe) dapat berinkorporasi dengan atom Ti walaupun jejari ion antara Fe (0.68 \AA) dan Ti (0.64 \AA) adalah relatif sama. Untuk mengkonfirmasi hasil ini, maka dilakukan eksperimen yang secara kuantitatif yang dapat mendeteksi kandungan besi pada titanium.



Gambar 1. Pola difraksi sinar-X untuk nanomaterial Fe- TiO_2

Untuk mengkonfirmasi hasil X-RD yang memperlihatkan adanya material hematite yakni kandungan oksida besi Fe_2O_3 pada nano partikel TiO_2 , maka dilakukan eksperimen sinar-X floresens untuk konsentrasi 1 dan 2% pada pemanasan. Dari hasil percobaan sinar-X floresens (Tabel 1) Nampak bahwa adanya kandungan atom Fe berikatan dengan TiO_2 walaupun dalam jumlah konsentrasi yang sangat kecil yakni sekitar 0,24% untuk ratio antara Fe dan Ti 1%. Demikian juga untuk unsur Fe yang diamati yakni sekitar 0,32%. Nilai konsentrasi ini meningkat seiring dengan peningkatan ratio antara Fe dan Ti dari 1% menjadi 2%, yakni sekitar 0,71 pada Fe_2O_3 dan 0,93 pada unsur Fe. Pada saat yang bersamaan kandungan konsentrasi titanium dioksida dan unsur Ti mengalami penurunan dari 98,84 % ratio Fe/Ti 1% menjadi 98,07 % pada ratio Fe/Ti 2%. Demikian juga untuk unsur Ti mengalami penurunan dari 98,5% menjadi 97,47%. Hasil ini menunjukkan adanya incorporasi atom Fe pada nanopartikel TiO_2 seperti hasil yang diperoleh dari eksperimen difraksi sinar-x. Incorporasi Fe dan Ti tidak sepenuhnya sempurna mensubstitusi atom Ti, sehingga masih diamati adanya kandungan oksida Fe_2O_3 .

Tabel 1. Kandungan oksida dan unsur yang terdapat pada Fe- TiO_2

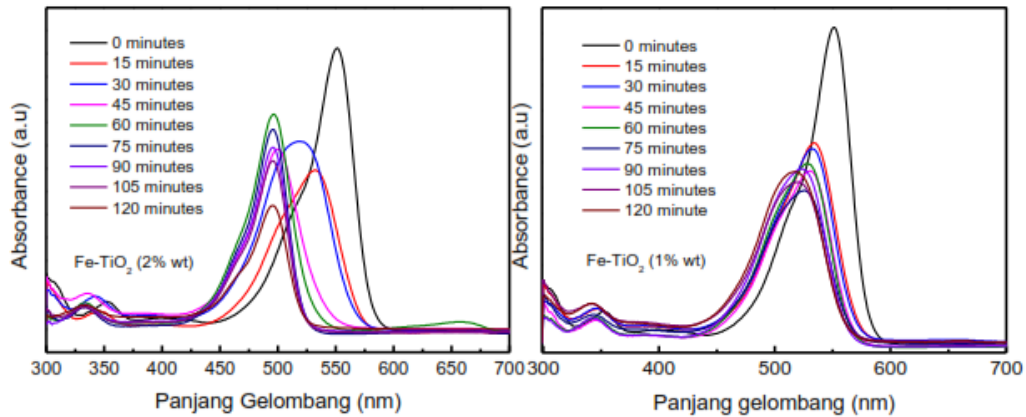
Dopant Ratio (Fe/Ti) (%)	Kandungan Oksida (%)			Kandungan Element (%)		
	TiO_2	Fe_2O_3	lainnya	Ti	Fe	lainnya
1	98,84	0,24	0,92	98,50	0,32	1,18
2	98,07	0,71	1,22	97,47	0,93	1,60

Untuk mengestimasi nilai parameter dari struktur kristal nanomaterial Fe- TiO_2 seperti ukuran kristal dan strain, maka digunakan metode Debye-Scherrer dan metode Williamson-Hall (UDM). Hasil dari penghitungan parameter struktur kristal untuk konsentrasi Fe 1% dan Fe 2% dengan kedua metode tersebut dapat ditunjukkan pada Tabel 2. Dari tabel 2 dapat diamati bahwa perhitungan strain dengan menggunakan metode Scherrer yang terbentuk pada nanomaterial Fe- TiO_2 untuk nilai konsentrasi Fe 2% berkisar 0,00702. Nilai ini tidak mengalami perubahan yang signifikan untuk konsentrasi Fe 2% yakni berkisar 0,00712. Akan tetapi nilai strain yang diperoleh dengan metode UDM untuk Fe 2% mengalami penurunan yang signifikan yakni dari 0,00695 (Fe 1%) menjadi 0,00367 (Fe 2%). Di lain sisi, untuk ukuran kristal nanomaterial Fe- TiO_2 tidak mengalami perubahan yang drastis untuk Fe 1% dan Fe 2% pada kedua metode tersebut.

Tabel 2. Struktur parameter dari Fe-doped TiO_2 nanopartikel pada perbedaan ratio Fe/Ti [14]

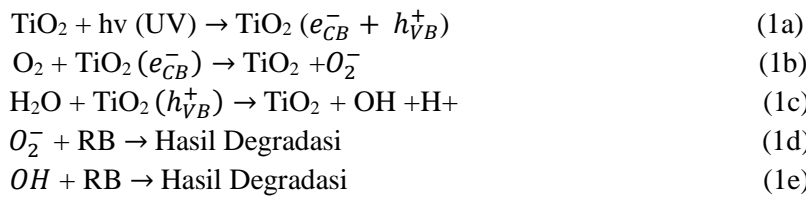
Ratio (Fe/Ti)	(hkl)	Metode Scherrer		Metode Williamson-Hall (UDM)	
		ukuran kristal (nm)	Strain	ukuran kristal (nm)	Strain
1%	(110)	14,264			
	(101)	19,336	0,00702	18,88	0,00695
	(111)	19,897			
2%	(110)	12,955			
	(101)	17,886	0,00712	18,31	0,00367
	(111)	18,167			

Nanopartikel Fe-doped TiO_2 banyak diaplikasikan pada fotokatalis sebagai absorban yang dapat meningkatkan kualitas air dengan mengabsorpsi bahan organik yang berbahaya seperti pewarna, dan limbah cair berbahaya. Untuk mencapai tujuan ini, nanopartikel tersebut dicampur dengan rhodamin B kemudian disinari dengan radiasi ultra violet (UV) dengan selang waktu yang berbeda mulai dari 30 menit sampai dengan 120 menit. Dari hasil radiasi UV terhadap nanomaterial ini, terlihat bahwa terjadi degradasi fotokatalik Rhodamin B dengan melihat indikasi adanya penurunan intensitas yang cukup signifikan dari peak absorpsi dengan penyinaran selama 120 menit (lihat Gambar 2). Dari gambar 2 dengan jelas memperlihatkan bahwa adanya penurunan intensitas absorpsi yang cukup signifikan pada larutan yakni hampir berkisar 60% bila dibandingkan dengan larutan yang belum disinari dengan cahaya UV. Dengan menghitung nilai konsentrasi awal (sebelum penyinaran) dan setelah penyinaran maka laju kinetik degradasi dapat ditentukan.



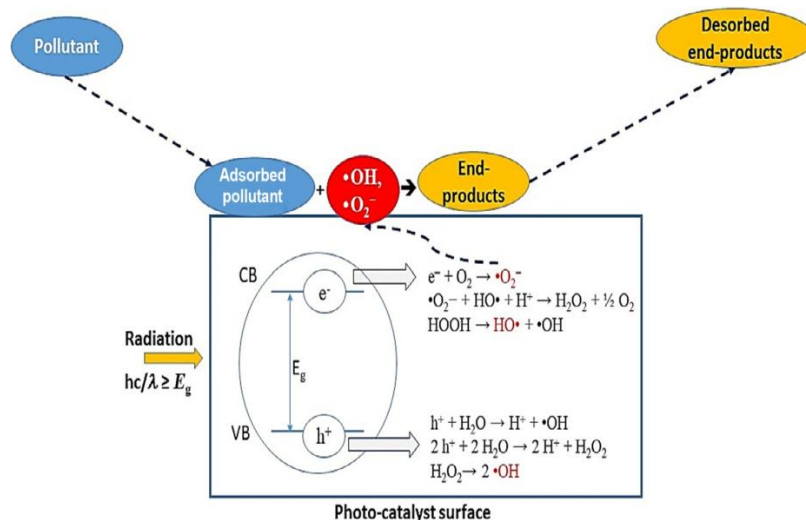
Gambar 2. Variasi waktu penyinaran pada spektra absorpsi UV-Vis dari degradasi fotokatalitik rhodamin B

Sifat fotokatalitik diidentifikasi dengan menggunakan penyinaran sinar UV pada zat warna rhodamin b dengan katalis TiO₂. Pewarna rhodamine b menyebabkan banyak masalah lingkungan karena sifatnya yang berbahaya. TiO₂ nanopartikel menunjukkan efisiensi degradasi yang lebih baik untuk pewarna rhodamine b karena porositasnya yang tinggi, luas permukaan, sangat kristalin, dan regenerasi pasangan elektron-lubang yang efektif. Fotokatalis TiO₂ anatase memberikan elektron dan hole ketika disinari dengan sinar UV. Lubang yang dihasilkan di pita valensi, menciptakan ikatan -OH dari air dan elektron di pita konduksi menciptakan O²⁻ yang mendegradasi pewarna [15]. Skema dari representasi dari proses ini ditunjukkan pada gambar 4.12 dan persamaan 1 (a-e).

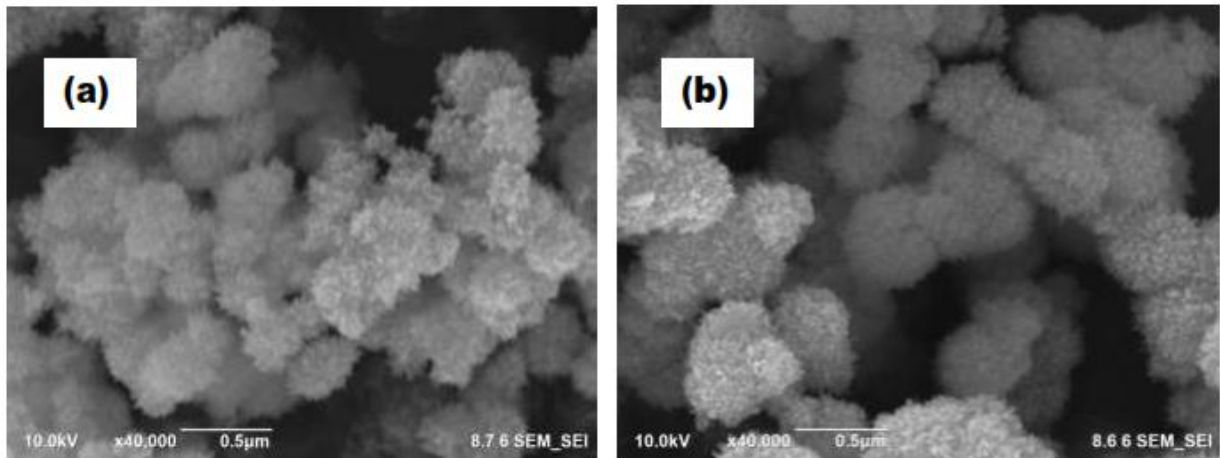


Efektivitas TiO₂ dalam mendegradasi zat warna rhodamin dilakukan dengan memvariasikan waktu penyinaran dan mengulangi proses siklus tersebut. Efisiensi degradasi dihitung dengan menggunakan persamaan 2 yakni:

$$\text{Persentase degradasi} = \left[\frac{C_t - C_0}{C_0} \right] \times 100\% \quad (2)$$



Gambar 3 Skema proses fotokatalis



Gambar 4. Mikrograph SEM untuk permukaan morfologi nanomaterial Fe-TiO₂ (a. Fe 1%, b. Fe2%)

Gambar 4 memperlihatkan hasil permukaan morfologi nanomaterial Fe-TiO₂ yang diperoleh dengan eksperimen FESEM (*field emission scanning electron microscopy*). Hasil SEM images memperlihatkan adanya pengelompokan (agglomerasi) nanoparticles yang menggenerasi terbentuknya kluster. Juga nampak pada permukaan nanopartikel tumbuhnya nanograss. Nanograss yang tampak pada permukaan sampel berbentuk tajam pada ujung-ujungnya. Untuk melihat lebih lanjut images dari SEM, maka dilakukan eksperimen HRTEM. Dari hasil HRTEM dapat dikonfirmasi bahwa pada permukaan nanopartikel tampak menyerupai nanoflowers yang ujung-ujungnya terbentuk nanograss yang tajam. Hasil ini sangat berbeda dengan penelitian sebelumnya yang tidak mengamati terbentuknya nanograss pada permukaan nanomaterial. Akan tetapi, ada hasil penelitian yang melaporkan sama dengan penelitian ini yang memperoleh nanograss yang tumbuh pada permukaan nanopartikel TiO₂ tersebut. Metode yang digunakan dalam penelitian tersebut adalah metode hidrothermal, yang berbeda dengan metode yang dipakai dalam penelitian ini. Selanjutnya, dilaporkan bahwa terbentuknya nanograss pada permukaan sampel dikarenakan sampel telah disimpan dalam waktu relatif lama, sehingga kemungkinan nanomaterial tersebut teroksidasi dengan udara yang membentuk nanograss pada permukaan sampel.

4. KESIMPULAN

Nanopartikel TiO₂ yang didoping dengan besi telah berhasil difabrikasi dengan konsentrasi besi yang berbeda menggunakan metode kopresipitasi. Karakterisasi struktur sampel yang diamati dengan X-RD menunjukkan bahwa TiO₂ yang didoping Fe memiliki struktur dua fasa; fase rutil dan anatase dimana fase rutil lebih dominan dibandingkan dengan fase anatase. Juga, kandungan oksida (Fe₂O₃) dapat dideteksi dengan pengukuran X-RD meskipun konsentrasinya sangat rendah seperti yang ditunjukkan pada pengukuran X-RF. Hasil pengukuran X-RD menunjukkan bahwa besi tidak menyatu sempurna melalui substitusi atau interstisial dengan Ti, meskipun jari-jari ion Fe dan Ti serupa. Dari pengukuran FESEM dan HRTEM, morfologi permukaan nanopartikel TiO₂ yang didoping Fe menunjukkan aglomerasi berbentuk bulat seperti bunga nano yang terdiri dari nanoroad tajam di permukaannya. Berdasarkan pengukuran serapan UV-Vis menunjukkan bahwa intensitas rhodamin dengan adanya TiO₂ yang didoping Fe menurun secara signifikan setelah disinari dengan sinar UV selama 120 menit. Hasil penyerapan UV-Vis menunjukkan TiO₂ yang didoping dengan besi berpotensi digunakan sebagai fotokatalis.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan rasa terima kasih yang sebesar-besarnya kepada Kemenristek-Dikti/BRIN yang telah memberikan bantuan dana dalam mensupport penelitian ini dalam bentuk skema penelitian dasar.

DAFTAR PUSTAKA

1. Liu J, Han L, An N, Xing L, Ma H, Cheng L, Yang J, and Zhang Q. 2017. Enhanced visible- light photocatalytic activity of carbonate-doped anatase TiO₂ based on the electron-withdrawing bidentate carboxylate linkage . *Appl. Catal. B Environ.* 202: 642–652.
2. Archana M, Pratima Ch, Sheo K, Mishra, Rajneesh K, and Srivastava. 2011. Structural, optical and charge transport study of rutil TiO₂ nanocrystals at two calcination temperatures. *J. Alloy. Comp.*

- 509:8433–8440.
3. Komaraiah D, Madhukar P, Vijayakumar Y, Ramana Reddy M V, and Sayanna R, Photocatalytic degradation study of methylene blue by brookite TiO_2 thin film under visible light irradiation. 2016. *Mater. Today: Proc.* 3 (10): 3770–3778.
 4. Loan T T, Huong V H, Huyen N T, Quyet L V, Bang N A, and Long N N. 2021. Anatase to rutile phase transformation of iron-doped titanium dioxide nanoparticles: The role of iron content. *Opt. Matter.* 111: 110651.
 5. Ganesh I, Kumar P P, Gupta A K, Sekhar P S C, Radha K, Padmanabham G, and Sundararajan G. 2012. Preparation and characterization of Fe-doped TiO_2 powder for solar light response and photocatalytic applications. *Process. Appl. Ceram.* 6 (1): 21-36.
 6. Ren G J, Gao Y, Liu X, Xing A, Liu H T, and Yin J G. 2010. Synthesis of high-activity F-doped TiO_2 photocatalyst via a simple one-step hydrothermal process. *React. Kinet. Mech. Catal.* 100: 487–497.
 7. Wang S Q, Liu W B, Fu P, and Cheng W L. 2017. Enhanced photoactivity of N-doped TiO_2 for Cr(VI) removal: influencing factors and mechanism. *Kor. J. Chem. Eng.* 34: 1584–1590.
 8. Anitha B, Ravidhas C, Venkatesh R, Raj A M E, Ravichandran K, and Subramanian B, Sanjeeviraja C. 2017. Self assembled sulfur induced interconnected nanostructure TiO_2 electrode for visible light photoresponse and photocatalytic application. *Phys. E Low-dimens. Syst. Nanostruct.* 91: 148–160.
 9. Shannon R D. 1976. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. A* 32: 751–767,
 10. Ali T, Tripathi P, Azam A, Raza W, Ahmed A S, Ahmed A, and Muneer M. 2017. Photocatalytic performance of Fe-doped TiO_2 nanoparticles under visible-light irradiation, *Mater. Res. Express* 4: 015022.
 11. Choudhury B, and Choudhury A. 2014. Oxygen defect dependent variation of band gap, Urbach energy and luminescence property of anatase, anatase–rutile mixed phase and of rutile phases of TiO_2 nanoparticles. *Phys. E.* 56: 364-371.
 12. Prasannalakshmi P, Shanmugan N, Kannadasan N, Sathiskumar K, Viruthagiri G, and Poonguzhali R. 2015. Influence of thermal annealing on the photo catalytic properties of TiO_2 nanoparticles under solar irradiation. *J. Mater.Sci. Mater.Electron.* 26: 7987-7996.
 13. Abosovic N D, Mirenggi L, Jankovi I A, Bibic N, Sojic D V, Abramovic B F, and, Comor M I. 2009. Synthesis and characterization of rutile TiO_2 nanopowders doped with iron ions. *Nanoscale. Res. Lett.* 4: 518.
 14. Gareso P L, Natalia Sampe, Valenrianzi Palentek, and Paulina Taba. 2017. Influence of annealing on Fe-doped TiO_2 powders using co-precipitation technique. *AIP Conf. Proceed*, 1801, 020002.
 15. I. Ganesh, A.K. Gupta, P.P. Kumar, P.S.C. Sekhar, K. Redha, G. Padmanabham, G. Sundararajan. 2012. Preparation and characterization of Ni-doped TiO_2 materials for photocurrent and photocatalytic applications, *Sci. World J*, in press.